



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 44 40 836.6  
22 Anmeldetag: 15. 11. 94  
43 Offenlegungstag: 23. 5. 96

5 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 G 63/91  
C 08 G 63/672  
C 08 G 63/20  
C 08 G 63/688  
C 08 G 63/60  
C 08 G 81/00  
C 08 G 63/78  
C 08 L 67/02  
C 05 F 9/00

DE 44 40 836 A 1

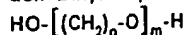
// C08G 63/16,63/183,63/199,63/06,63/08,63/40,63/82 (C08G 63/91,101:00)C09K 15/32,C09D 167/00,C08L 3/02,  
C09J 167/02, D01F 6/62,B65D 65/46,65/38,G09F 3/00,A61L 15/26,15/60

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Warzelhan, Volker, Dr., 67273 Weisenheim, DE;  
Braun, Frank, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Kroner,  
Matthias, Dr., 67304 Eisenberg, DE; Seeliger, Ursula,  
Dr., 67059 Ludwigshafen, DE; Yamamoto, Motonori,  
68199 Mannheim, DE; Büschl, Rainer, Dr., 67459  
Böhl-Iggelheim, DE

54 Biologisch abbaubare Polymere, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung  
bioabbaubarer Formkörper

57 Biologisch abbaubare Polyetherester erhältlich durch Re-  
aktion einer Mischung, bestehend aus  
(a1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyetherester P1 erhältlich  
durch Reaktion einer Mischung, bestehend aus  
(b1) einer Mischung, bestehend aus  
20 bis 95 Mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate  
davon oder Mischungen davon,  
5 bis 80 Mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate  
davon oder Mischungen davon, und  
0 bis 5 Mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,  
und  
(b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend  
im wesentlichen aus  
(b21) von 15 bis 99,8 Mol-% einer Dihydroxyverbindung  
(b22) von 85 bis 0,2 Mol-% einer Etherfunktionen-enthalten-  
den Dihydroxyverbindung gemäß Formel I



in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis  
250 stehen, oder Mischungen davon,  
wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von  
0,4 : 1 bis 1,5 : 1 wählt,

(a2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Divinylethers C1 und  
(a3) von 0 bis 5 Mol-% Verbindung D  
sowie weitere biologisch abbaubare Polymere und thermo-  
plastische Formmassen, Verfahren zu deren Herstellung,  
deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer  
Formkörper sowie Klebstoffe, biologisch abbaubare Form-  
körper, Schäume und Blends mit Stärke, erhältlich aus den  
erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Formmassen.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 96 602 021/88

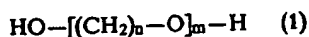
14/34

DE 44 40 836 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft biologisch abbaubare Polyetherester Q1 mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 6000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester Q1 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus

- (a1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyetherester P1 mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
- (b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
  - 20 bis 95 mol.-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,
  - 5 bis 80 mol.-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und
  - 0 bis 5 mol.-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol.-% beträgt, und
- (b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus
  - (b21) von 15 bis 99,8 mol.-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C_2$ - $C_6$ -Alkandiolen und  $C_5$ - $C_{10}$ -Cycloalkandiolen,
  - (b22) von 85 bis 0,2 mol.-% einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I



- in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen, oder Mischungen davon, wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1 wählt,
- (a2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Divinylethers C1 und
- (a3) von 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1; Verbindung D.

Des weiteren betrifft die Erfindung Polymere und biologisch abbaubare thermoplastische Formmassen gemäß Unteransprüche, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper sowie Klebstoffe, biologisch abbaubare Formkörper, Schäume und Blends mit Stärke, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Formmassen.

Polymere, die biologisch abbaubar sind, d. h. die unter Umwelteinflüssen in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen, sind seit einiger Zeit bekannt. Der Abbau erfolgt dabei in der Regel hydrolytisch und/oder oxidativ, zum überwiegenden Teil jedoch durch die Einwirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen. Y. Tokiwa und T. Suzuki (Nature, Bd. 270, S. 76—78, 1977) beschreiben den enzymatischen Abbau von aliphatischen Polyestern, beispielsweise auch Polyester auf der Basis von Bernsteinsäure und aliphatischer Diolen.

In der EP-A 565,235 werden aliphatische Copolyester, enthaltend  $[-NH-C(O)O-]$ -Gruppen ("Urethan-Einheiten"), beschrieben. Die Copolyester der EP-A 565,235 werden durch Umsetzung eines Präpolyesters — erhalten durch Umsetzung von im wesentlichen Bernsteinsäure und eines aliphatischen Diols — mit einem Diisocyanat, bevorzugt Hexamethyldiisocyanat, erhalten. Die Umsetzung mit dem Diisocyanat ist gemäß der EP-A 565,235 erforderlich, da durch die Polykondensation alleine nur Polymere mit solchen Molekulargewichten erhalten werden, die keine befriedigenden mechanischen Eigenschaften aufweisen. Von entscheidendem Nachteil ist die Verwendung von Bernsteinsäure oder deren Esterderivate zur Herstellung der Copolyester, weil Bernsteinsäure bzw. deren Derivate teuer und in nicht genügender Menge auf dem Markt verfügbar sind. Außerdem werden bei Verwendung von Bernsteinsäure als einziger Säurekomponente die daraus hergestellten Polyester nur extrem langsam abgebaut.

Eine Kettenverlängerung kann nach der EP-A 534,295 vorteilhaft auch durch Umsetzung mit Divinylethern erzielt werden.

Aus der WO 92/13020 sind Copolyetherester auf Basis überwiegend aromatischer Dicarbonsäuren, kurzketziger Etherdiol-Segmenten wie Diethylenglykol, langkettiger Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol (PEG) und aliphatischer Diolen bekannt, wobei mindestens 85 mol.-% des Polyesterdiolrestes aus einem Terephthalsäurerest bestehen. Durch Modifikationen wie den Einbau von bis zu 2,5 Mol.-% Metallsalze der 5-Sulfoisophthalsäure kann die Hydrophilie des Copolyesters gesteigert und die Kristallinität vermindert werden. Hierdurch soll gemäß der WO 92/13020 ein biologischer Abbau der Copolyester ermöglicht werden. Nachteilig an diesen Copolyestern ist jedoch, daß ein biologischer Abbau durch Mikroorganismen nicht nachgewiesen wurde, sondern lediglich das Verhalten gegenüber Hydrolyse in kochendem Wasser durchgeführt wurde.

Nach Angaben von Y. Tokiwa und T. Suzuki (Nature, Bd. 270, 1977 oder J. of Appl. Polymer Science, Bd. 26, S. 441—448, 1981) ist davon auszugehen, daß Polyester, die weitgehend aus aromatischen Dicarbonsäure-Einheiten und aliphatischen Diolen aufgebaut sind, wie PET (Polyethylenterephthalat) und PBT (Polybutylenterephthalat), enzymatisch nicht abbaubar sind. Dies gilt auch für Copolyester und Copolyetherester, die Blöcke, aufgebaut aus aromatischen Dicarbonsäureeinheiten und aliphatischen Diolen bzw. Etherdiolen, enthalten.

Witt et al. (Handout zu einem Poster auf dem International Workshop des Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, vom 21. bis 23.04.94) beschreiben biologisch abbaubare Copolyester auf der Basis von 1,3-Propandiol, Terephthalsäureester und Adipin- oder Sebazinsäure. Nachteilig an diesen Copolyestern ist, daß

daraus hergestellte Formkörper, insbesondere Folien, unzureichende mechanische Eigenschaften aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, biologisch, d. h. durch Mikroorganismen, abbaubare Polymere bereit zustellen, die diese Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollten die erfindungsgemäßen Polymere aus bekannten und preiswerten Monomerbausteinen herstellbar und wasserunlöslich sein. Des weiteren sollte es möglich sein, durch spezifische Modifikationen wie Kettenverlängerung, Einbau von hydrophilen Gruppen und verzweigend wirkenden Gruppen, maßgeschneiderte Produkte für die gewünschten erfindungsgemäßen Anwendungen zu erhalten. Dabei sollte der biologische Abbau durch Mikroorganismen nicht auf Kosten der mechanischen Eigenschaften erreicht werden, um die Zahl der Anwendungsgebiete nicht einzuschränken.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Polymere und thermoplastischen Formmassen gefunden.

Des weiteren wurden Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper und Klebstoffe sowie biologisch abbaubare Formkörper, Schäume, Blends mit Stärke und Klebstoffe, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren und Formmassen, gefunden.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyetherester Q1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich 15 von 6000 bis 80000, vorzugsweise von 8000 bis 50000, besonders bevorzugt von 10000 bis 40000 g/mol, durch eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester Q1 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 60 bis 160°C.

Die Polyetherester Q1 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

(a1) von 95 bis 99,9, vorzugsweise von 96 bis 99,8, besonders bevorzugt von 97 bis 99,65 Gew.-% Polyetherester P1,

(a2) von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,35 bis 3 Gew.-% eines Divinylethers C1 und

(a3) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.

Bevorzugte Polyetherester P1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 5000 bis 80000, vorzugsweise von 6000 bis 45000, besonders bevorzugt von 8000 bis 35000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200, vorzugsweise von 60 bis 160°C.

Die Polyetherester P1 erhält man in der Regel, indem man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95, vorzugsweise von 30 bis 80, besonders bevorzugt von 40 bis 70 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon, insbesondere die Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diisobutyl-, Dipentyl- und Dihexyladipat, oder deren Mischungen, bevorzugt Adipinsäure und Dimethyladipat, oder Mischungen davon,

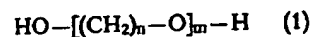
5 bis 80, vorzugsweise 20 bis 70, besonders bevorzugt von 30 bis 60 mol-%, Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon, insbesondere die Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Dipentyl- oder Dihexylterephthalat, oder deren Mischungen, bevorzugt Terephthalsäure und Dimethylterephthalat, oder Mischungen davon, und 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

(b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus

(b21) von 15 bis 99,8, vorzugsweise von 60 bis 99,5, besonders bevorzugt von 70 bis 99,5 mol-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiolen und C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkandiolen,

(b22) von 85 bis 0,2, vorzugsweise von 0,5 bis 40, besonders bevorzugt von 0,5 bis 30 mol-% einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I



in der n für 2, 3 oder 4, vorzugsweise zwei und drei, besonders bevorzugt zwei, und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250, vorzugsweise von zwei bis 100 stehen, oder Mischungen davon,

wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1, vorzugsweise von 0 < 6 : 1 bis 1,25 : 1 wählt, zur Reaktion bringt.

Als sulfonatgruppenhaltige Verbindung setzt man üblicherweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer sulfonatgruppenhaltigen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate ein, bevorzugt Alkalimetallsalze der 5-Sulphoisophthalsäure oder deren Mischungen, besonders bevorzugt das Natriumsalz.

Als Dihydroxyverbindungen (b21) setzt man erfindungsgemäß eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiolen und C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkandiolen, ein wie Ethylenglykol, 1,2-, 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol oder 1,6-Hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, besonders bevorzugt Ethylenglykol und 1,4-Butandiol, sowie Mischungen daraus, ein.

Als Dihydroxyverbindungen (b22) setzt man bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran (Poly-THF), besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol und Polyethylenglykol, ein, wobei man auch Mischungen davon oder Verbindungen einsetzen kann, die unterschiedliche n's aufweisen (siehe Formel 1), beispielsweise Polyethylenglykol, das Propyleneinheiten ( $n = 3$ ) enthält, beispielsweise erhältlich durch Polymerisation nach an sich bekannten Methoden von zuerst Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid, besonders bevorzugt ein Polymer auf Basis von Polyethylenglykol mit unterschiedlichen n's, wobei Einheiten gebildet aus Ethylenoxid überwiegen. Das Molekulargewicht ( $M_n$ ) wählt man in der Regel im Bereich von 250 bis 8000, bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol.

Erfindungsgemäß verwendet man von 0 bis 5, vorzugsweise von 0,01 bis 4 mol-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 4 mol-%, bezogen auf die Komponente (b1), mindestens eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen.

Die Verbindungen D enthalten bevorzugt drei bis zehn funktionelle Gruppen, welche zur Ausbildung von Esterbindungen fähig sind. Besonders bevorzugte Verbindungen D haben drei bis sechs funktionelle Gruppen dieser Art im Molekül, insbesondere drei bis sechs Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispielhaft seien genannt:

Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure;  
Trimethylolpropan, Trimethylolethan;  
Pentaerythrit;  
Polyethertriole;  
Glycerin;  
Trimesinsäure;  
Trimellitsäure, -anhydrid;  
Pyromellitsäure, -dianhydrid und  
Hydroxyisophtalsäure.

Beim Einsatz von Verbindungen D, die einen Siedepunkt unterhalb von 200°C aufweisen, kann bei der Herstellung der Polyester P1 ein Anteil vor der Reaktion aus dem Polykondensationsgemisch abdestillieren. Es ist daher bevorzugt, diese Verbindungen in einer frühen Verfahrensstufe wie der Umesterungs- bzw. Veresterungsstufe zuzusetzen, um diese Komplikation zu vermeiden und um die größtmögliche Regelmäßigkeit ihrer Verteilung innerhalb des Polykondensats zu erzielen.

Im Falle höher als 200°C siedender Verbindungen D können diese auch in einer späteren Verfahrensstufe eingesetzt werden.

Durch Zusatz der Verbindung D kann beispielsweise die Schmelzviskosität in gewünschter Weise verändert, die Schlagzähigkeit erhöht und die Kristallinität der erfindungsgemäßen Polymere bzw. Formmassen herabgesetzt werden.

Die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester P1 ist grundsätzlich bekannt (Sorensen und Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, Seiten 111 bis 127; Encycl. of Polym. Science and Eng., Bd. 12, 2. Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 75 bis 117; Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 15 bis 23 (Herstellung von Polyestern); WO 92/13020; EP-A 568,593; EP-A 565,235; EP-A 28,687), so daß sich nähere Angaben hierüber erübrigen.

So kann man beispielsweise die Umsetzung von Dimethylestern der Komponente (b1) mit der Komponente (b2) ("Umesterung") bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 230°C in der Schmelze bei Atmosphärendruck vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre durchführen.

Vorteilhaft wird bei der Herstellung des biologisch abbaubaren Polyetheresters P1 ein molarer Überschuß der Komponente (b2), bezogen auf die Komponente (b1), verwendet, beispielsweise bis zum 2 1/2fachen, bevorzugt bis zum 1,67fachen.

Üblicherweise erfolgt die Herstellung des biologisch abbaubaren Polyetheresters P1 unter Zugabe von geeigneten, an sich bekannten Katalysatoren wie Metallverbindungen auf der Basis folgender Elemente wie Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, La, Ce, Li, und Ca, bevorzugt metallorganische Verbindungen auf der Basis dieser Metalle wie Salze organischer Säuren, Alkoxide, Acetylacetonate und ähnliches, insbesondere bevorzugt auf Basis von Zink, Zinn und Titan.

Bei Verwendung von Dicarbonsäuren oder deren Anhydride als Komponente (b1) kann deren Veresterung mit Komponente (b2) vor, gleichzeitig oder nach der Umesterung stattfinden. Beispielsweise kann das in der DE-A 23 26 026 beschriebene Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyalkylenterephthalate verwendet werden.

Nach der Umsetzung der Komponenten (b1) und (b2) wird in der Regel unter vermindertem Druck oder in einem Inertgasstrom, beispielsweise aus Stickstoff, bei weiterem Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von 180 bis 260°C die Polykondensation bis zum gewünschten Molekulargewicht durchgeführt.

Um unerwünschte Abbau- und/oder Nebenreaktionen zu vermeiden, kann man in dieser Verfahrensstufe gewünschtenfalls auch Stabilisatoren (siehe EP-A 21042 und US-A 4,321,341) zusetzen. Solche Stabilisatoren sind beispielsweise die in der EP-A 13 461, US 4,328,049 oder in B. Fortunato et al., Polymer Vol. 35, Nr. 18, S. 4006 bis 4010, 1994, Butterworth-Heinemann Ltd., beschriebene Phosphor-Verbindungen. Diese können zum Teil auch als Deaktivatoren der oben beschriebenen Katalysatoren wirken. Beispielhaft seien genannt: Organophosphite, phosphonige Säure und phosphorige Säure. Als Verbindungen, die nur als Stabilisatoren wirken seien beispielhaft genannt: Trialkylphosphite, Triphenylphosphit, Trialkylphosphate, Triphenylphosphat und Tocopherol (beispielsweise als Uvinul<sup>®</sup> 2003AO (BASF) erhältlich).

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Copolymere, beispielsweise im Verpackungsbereich z. B. für Nahrungsmittel, ist es in der Regel wünschenswert, den Gehalt an eingesetztem Katalysator so gering als möglich zu wählen sowie keine toxischen Verbindungen einzusetzen. Im Gegensatz zu anderen

Schwermetallen wie Blei, Zinn, Antimon, Cadmium, Chrom etc. sind Titan- und Zinkverbindungen in der Regel nicht toxisch ("Sax Toxic Substance Data Book", Shizuo Fujiyama, Maruzen, K.K., 360 S. (zitiert in EP-A 565,235), siehe auch Römpp Chemie Lexikon Bd. 6, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Auflage, 1992, S. 4626 bis 4633 und 5136 bis 5143). Beispielhaft seien genannt: Dibutoxydiacetoacetoxytitan, Tetrabutylorthotitanat und Zink (II)-acetat.

Das Gewichtsverhältnis von Katalysator zu biologisch abbaubaren Polyetherester P1 liegt üblicherweise im Bereich von 0,01 : 100 bis 3 : 100, vorzugsweise von 0,05 : 100 bis 2 : 100, wobei bei hochaktiven Titanverbindungen auch kleinere Mengen eingesetzt werden können wie 0,0001 : 100.

Der Katalysator kann gleich zu Beginn der Reaktion, unmittelbar kurz vor der Abtrennung des überschüssigen Diols oder gewünschtenfalls auch in mehreren Portionen verteilt während der Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester P1 eingesetzt werden. Gewünschtenfalls können auch verschiedene Katalysatoren oder auch Gemische davon eingesetzt werden.

Als Divinylether C1 kann man nach bisherigen Beobachtungen alle üblichen und kommerziell erhältlichen Divinylether einsetzen. Bevorzugt setzt man Divinylether ein, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus 1,4-Butandiol-Divinylether, 1,6-Hexandiol-Divinylether, 1,4-Cyclohexandimethanol-Divinylether.

Die bevorzugt kationisch katalysierte Umsetzung der Polyetherester P1 mit dem Divinylether C1 erfolgt vorzugsweise in der Schmelze, wobei darauf zu achten ist, daß möglichst keine Nebenreaktionen auftreten, die zu einer Vernetzung oder Gelbildung führen können.

In einer besonderen Ausführungsform führt man die Reaktion üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 230, vorzugsweise von 100 bis 200°C durch, wobei die Zugabe des Divinylethers vorteilhaft in mehreren Portionen oder kontinuierlich erfolgt.

Gewünschtenfalls kann man die Umsetzung der Polyetherester P1 mit dem Divinylether C1 auch in Gegenwart von gängigen inerten Lösemitteln wie Toluol, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran ("THF") oder Essigsäure-ethylester oder deren Mischungen durchführen, wobei man die Reaktionstemperatur in der Regel im Bereich von 80 bis 200, vorzugsweise von 90 bis 150°C wählt.

Die Umsetzung mit dem Divinylether C1 kann diskontinuierlich oder kontinuierlich beispielsweise in Rührkesseln, Reaktionsextrudern oder über Mischköpfe durchgeführt werden.

Man kann bei der Umsetzung der Polyetherester P1 mit den Divinylethern C1 auch gängige Katalysatoren einsetzen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind (beispielsweise die in der EP-A 534,295 beschriebenen) oder die bei der Herstellung von den Polyetherestern P1 und Q2 einsetzbar sind bzw. eingesetzt wurden und, falls man bei der Herstellung von Polyetherester Q1 so verfährt, daß man die Polyetherester P1 nicht isoliert, nun weiterbenutzt werden können. Beispielhaft seien genannt: organische Carbonsäuren wie Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure, wobei bevorzugt darauf zu achten ist, daß möglichst keine toxischen Verbindungen eingesetzt werden.

Obwohl das theoretische Optimum für die Reaktion von P1 mit Divinylethern C1 bei einem Molverhältnis der Vinylether-Funktion zu P1-Endgruppe (bevorzugt sind Polyetherester P1 mit überwiegend Hydroxy-Endgruppen) von 1 : 1 liegt, kann die Umsetzung ohne technische Probleme auch bei Molverhältnissen von 1 : 3 bis 1,5 : 1 durchgeführt werden. Bei Molverhältnissen von > 1 : 1 kann gewünschtenfalls während der Umsetzung oder auch nach der Umsetzung die Zugabe eines Kettenverlängerungsmittels, ausgewählt aus den Komponenten (b2), bevorzugt ein C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Diol, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M<sub>n</sub>) im Bereich von 10000 bis 100000, vorzugsweise von 11000 bis 80000, vorzugsweise von 11000 bis 50000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T1 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T1 erhält man erfindungsgemäß, indem man einen Polyetherester Q2 mit

(d1) 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Polyetherester Q2, Divinylether C1 sowie mit

(d2) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol.-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von Polyetherester Q2 über Polyetherester P1, Verbindung D zur Reaktion bringt.

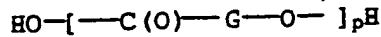
Auf diese Weise wird üblicherweise eine Kettenverlängerung erreicht, wobei die erhaltenen Polymerketten vorzugsweise eine Blockstruktur aufweisen.

Bevorzugte biologisch abbaubare Polyetherester Q2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M<sub>n</sub>) im Bereich von 5000 bis 100000, vorzugsweise von 8000 bis 80000, durch eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester Q2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

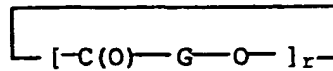
Die Polyetherester Q2 erhält man im allgemeinen, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

(c1) Polyetherester P1,

(c2) 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxycarbonsäure B1 gemäß den Formeln IIa oder IIb



IIa



IIb

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500, vorzugsweise von 1 bis 1000 und r 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 und 2, bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,  $-(\text{CH}_2)_k-$ , wobei k eine ganze Zahl von 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1 und 5, bedeutet,  $-\text{C(R)H}-$  und  $-\text{C(R)HCH}_2$ , wobei R für Methyl oder Ethyl steht, und (c3) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man der Hydroxycarbonsäure B1 ein wie Glycolsäure, D-, L-, D,L-Milchsäure, 6-Hydroxyhexansäure, deren cyclische Derivate wie Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), D-, L-Dilactid (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), p-Hydroxybenzoesäure sowie Oligomere und Polymere wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als EcoPLA® (Fa. Cargill) erhältlich) und Polycaprolacton sowie eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure (beispielsweise unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich).

Die Umsetzung der Polyetherester P1 mit der Hydroxycarbonsäure B1 gewünschtenfalls in Gegenwart der Verbindung D erfolgt vorzugsweise in der Schmelze bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 260°C unter Inertgasatmosphäre, gewünschtenfalls auch unter vermindertem Druck. Man kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich, beispielsweise in Rührkesseln oder (Reaktions-)Extrudern, arbeiten.

Die Umsetzung kann gewünschtenfalls durch Zugabe an sich bekannter Umesterungskatalysatoren (siehe die weiter oben bei der Herstellung der Polyetherester P1 beschriebenen) beschleunigt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft Polyetherester Q2 mit Blockstrukturen gebildet aus den Komponenten P1 und B1: bei Verwendung cyclischer Derivate von B1 (Verbindungen IIb) können bei der Umsetzung mit dem biologisch abbaubaren Polyetherester P1 durch eine sogenannte "ringöffnende Polymerisation", ausgelöst durch die Endgruppen von P1, in an sich bekannter Weise Polyetherester Q2 mit Blockstrukturen erhalten werden (zur "ringöffnenden Polymerisation" siehe Encycl. of Polym. Science and Eng. Bd. 12, 2Ed, John Wiley & Sons, 1988, S. 1 bis 75, insbesondere S. 36 bis 41). Die Reaktion kann man gewünschtenfalls unter Zusatz üblicher Katalysatoren wie den bereits weiter oben beschriebenen Umesterungskatalysatoren durchführen, insbesondere bevorzugt ist Zinn-octanoat (siehe auch Encycl. of Polym. Science and Eng. Bd. 12, 2Ed, John Wiley & Sons, 1988, S. 1 bis 75, insbesondere S.36 bis 41).

Bei Verwendung von Komponenten B1 mit höheren Molekulargewichten, beispielsweise mit einem p von größer als 10 (zehn), können durch Umsetzung mit den Polyetherestern P1 in Rührkesseln oder Extrudern, die gewünschten Blockstrukturen durch die Wahl der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Verweilzeit, Zusatz von Umesterungskatalysatoren wie den oben genannten erhalten werden. So ist aus J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986 sowie aus Makromol. Chemie, Vol. 136, S. 311 bis 313, 1970 bekannt, daß bei der Umsetzung von Polyetherestern in der Schmelze aus einem Blend durch Umesterungsreaktionen zunächst Blockcopolymere und dann statistische Copolymere erhalten werden können.

Die Umsetzung erfolgt in der Regel analog zur Herstellung der Polyetherester Q1.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 10000 bis 100000, vorzugsweise von 11000 bis 80000, besonders bevorzugt von 11000 bis 50000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T2 erhält man erfindungsgemäß durch Umsetzung des Polyetheresters Q1 mit

(e1) 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Polyetherester Q1, der Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit

(e2) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von Polyetherester Q1 über den Polyetherester P1, Verbindung D,

wobei man zweckmäßig analog zur Umsetzung von Polyetherester P1 mit Hydroxycarbonsäure B1 zu Polyetherester Q2 verfährt.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T3 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 10000 bis 100000, vorzugsweise von 11000 bis 80000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T3 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T3 erhält man erfindungsgemäß, indem man (f1) Polyetherester P2, oder (f2) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyetherester P1 und 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Polyetherester P1, Hydroxycarbonsäure B1, oder (f3) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyetherestern P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen, mit 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,3 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der

eingesetzten Polyetherester, Divinylether C1 sowie mit 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (b1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyetherester (f1) bis (f3) eingesetzt wurden, Verbindung D, zur Reaktion bringt, wobei man die Umsetzungen zweckmäßig analog zur Herstellung der Polyetherester Q1 aus den Polyetherestern P1 und den Divinylethern C1 vornimmt.

Bevorzugte biologisch abbaubare Polyetherester P2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 5000 bis 80000, vorzugsweise von 6000 bis 45000, besonders vorzugsweise von 10000 bis 40000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester P2 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C aufweisen.

Die biologisch abbaubaren Polyetherester P2 erhält man in der Regel, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

(g1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95, bevorzugt von 25 bis 80, besonders bevorzugt von 30 bis 70 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 80, bevorzugt von 20 bis 75, besonders bevorzugt von 30 bis 70 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5, bevorzugt von 0 bis 3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

(g2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen (b2),

wobei man das Molverhältnis von (g1) zu (g2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,25 : 1, vorzugsweise von 0,6 : 1 bis 1,25 : 1 wählt,

(g3) von 0,01 bis 100, vorzugsweise von 0,1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente (g1), einer Hydroxycarbonsäure B1, und

(g4) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4, besonders bevorzugt von 0,01 bis 3,5 mol-%, bezogen auf Komponente (g1), Verbindung D.

Besonders bevorzugt für die Herstellung von Polyester P2 sind die niedermolekularen und cyclischen Derivate der Hydroxycarbonsäure B1.

Die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester P2 erfolgt zweckmäßig analog zur Herstellung der Polyetherester P1, wobei die Zugabe der Hydroxycarbonsäure B1 sowohl zu Anfang der Umsetzung als auch nach der Veresterungs- bzw. Umesterungsstufe erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man Polyetherester P2 ein, deren wiederkehrende Einheiten statistisch im Molekül verteilt sind.

Man kann jedoch auch Polyetherester P2 einsetzen, deren Polymerketten Blockstrukturen aufweisen. Solche Polyetherester P2 sind im allgemeinen zugänglich durch entsprechende Wahl, insbesondere des Molekulargewichts, der Hydroxycarbonsäure B1. So erfolgt nach bisherigen Beobachtungen beispielsweise bei Verwendung einer hochmolekularen Hydroxycarbonsäure B1, beispielsweise mit einem p von größer als 10, nur eine unvollständige Umesterung, beispielsweise auch in Gegenwart der oben beschriebenen Deaktivatoren (siehe J. of Appl. Polym. Sc. Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986, und Makrom. Chemie, Vol. 136, S. 311 bis 313, 1970). Gewünschtenfalls kann man die Umsetzung auch in Lösung mit den bei der Herstellung der Polymeren T1 aus den Polyetherestern Q2 und den Divinylethern C1 genannten Lösungsmitteln durchführen.

Die biologisch abbaubaren thermoplastischen Formmassen T4 erhält man erfindungsgemäß, indem man in an sich bekannter Weise, bevorzugt unter Zusatz üblicher Additive wie Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmitteln, Füllstoffen etc. (siehe J. of Appl. Polym. Sc., Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986; WO 92/0441; EP 515,203; Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag München, 1992, S. 24 bis 28)

(h1) 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyetherester Q1 mit

(h2) 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure B1 mischt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man hochmolekulare Hydroxycarbonsäuren B1 wie Polycaprolacton oder Polylactid (z. B. EcoPLA®) oder Polyglykolid oder Polyhydroxyalkanoate wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure sowie deren Mischungen (z. B. Biopol®), mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 10000 bis 150000, vorzugsweise von 10000 bis 100000 g/mol ein.

Aus WO 92/0441 und EP-A 515,203 ist es bekannt, daß hochmolekulares Polylactid ohne Zusätze von Weichmachern für die meisten Anwendungen zu spröde ist. In einer bevorzugten Ausführungsform kann man ein Blend ausgehend von 0,5 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% Polyetherester Q1 und 99,5 bis 80, vorzugsweise von 99,5 bis 90 Gew.-% Polylactid herstellen, das eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, beispielsweise eine Erhöhung der Schlagzähigkeit, gegenüber reinem Polylactid aufweist.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Blend, erhältlich durch Mischen

von 99,5 bis 40, vorzugsweise von 99,5 bis 60 Gew.-% Polyetherester Q1 und

von 0,5 bis 60, vorzugsweise von 0,5 bis 40 Gew.-% einer hochmolekularen Hydroxycarbonsäure B1, besonders bevorzugt Polylactid, Polyglykolid, 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Mischungen aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure und Polycaprolacton. Solche Blends können vollständig biologisch abgebaut werden und weisen nach den bisherigen Beobachtungen sehr gute mechanische Eigenschaften auf.

Nach bisherigen Beobachtungen erhält man die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen T4 bevorzugt dadurch, daß man kurze Mischzeiten einhält, beispielsweise bei einer Durchführung des Mischens in einem Extruder. Durch Wahl der Mischparameter, insbesondere der Mischzeit und gewünschtenfalls der Verwendung von Deaktivatoren, sind auch Formmassen zugänglich, die überwiegend Blendstrukturen aufweisen, d. h., daß der Mischvorgang so gesteuert werden kann, daß zumindest teilweise auch Umesterungsreaktionen stattfinden können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30 Mol-% der Adipinsäure, oder ihrer esterbildende Derivate oder deren Mischungen, durch mindestens eine andere aliphatische  $C_4$ – $C_{10}$ - oder cycloaliphatische  $C_5$ – $C_{10}$ -Dicarbonsäure oder Dimerfettsäure wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebacinsäure oder ein Esterderivat wie deren Di- $C_1$ – $C_6$ -alkylester oder deren Anhydride wie Bernsteinsäureanhydrid, oder deren Mischungen, ersetzen, bevorzugt Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Sebacinsäure, Dimerfettsäure und Di- $C_1$ – $C_6$ -alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl-, Di-n-hexylester davon, insbesondere Dimethylbernsteinsäure.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft den Einsatz als Komponente (b1) die in der EP-A 7445 beschriebene Mischung aus Bernsteinsäure, Adipinsäure und Glutarsäure sowie deren  $C_1$ – $C_6$ -Alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl-, Di-n-hexyl-ester, insbesondere deren Dimethylester und Diisobutylester.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 40 Mol-% der Terephthalsäure oder ihrer esterbildende Derivate, oder deren Mischungen durch mindestens eine andere aromatische Dicarbonsäure wie Isophthalsäure, Phthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure, bevorzugt Isophthalsäure, oder ein Esterderivat wie einen Di- $C_1$ – $C_6$ -alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl-, Di-n-hexyl-ester, insbesondere einen Dimethylester, oder deren Mischungen, ersetzen.

Allgemein sei angemerkt, daß man die unterschiedlichen erfindungsgemäßen Polymere wie üblich aufarbeiten kann, indem man die Polymere isoliert, oder, insbesondere, wenn man die Polyetherester P1, P2, Q2 und Q1 weiter umsetzen möchte, indem man die Polymere nicht isoliert, sondern gleich weiterverarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Polymere kann man durch Walzen, Streichen, Spritzen oder Gießen auf Beschichtungsunterlagen aufbringen. Bevorzugte Beschichtungsunterlagen sind solche, die kompostierbar sind oder verrotten wie Formkörper aus Papier, Cellulose oder Stärke.

Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden, die kompostierbar sind. Als Formkörper seien beispielhaft genannt: Wegwerfgegenstände wie Geschirr, Besteck, Müllsäcke, Folien für die Landwirtschaft zur Ernteverfrühung, Verpackungsfolien und Gefäße für die Anzucht von Pflanzen.

Des weiteren kann man die erfindungsgemäßen Polymere in an sich bekannter Weise zu Fäden verspinnen. Die Fäden kann man gewünschtenfalls nach üblichen Methoden verstrecken, streckzwirnen, streckspulen, streckschären, streckschichten und strecktexturieren. Die Verstreckung zu sogenanntem Glatzgarn kann dabei in ein und demselben Arbeitsgang (fully drawn yarn oder fully oriented yarn), oder in einem getrennten Arbeitsgang erfolgen. Das Streckschären, Streckschichten und die Strecktexturierung führt man im allgemeinen in einem vom Spinnen getrennten Arbeitsgang durch. Die Fäden kann man in an sich bekannter Weise zu Fasern weiterverarbeiten. Aus den Fasern sind dann Flächengebilde durch Weben, Wirken oder Stricken zugänglich.

Die oben beschriebenen Formkörper, Beschichtungsmittel und Fäden etc. können gewünschtenfalls auch Füllstoffe enthalten, die man während des Polymerisationsvorganges in irgendeiner Stufe oder nachträglich, beispielsweise in eine Schmelze der erfindungsgemäßen Polymere einarbeiten kann.

Bezogen auf die erfindungsgemäßen Polymere kann von 0 bis 80 Gew.-% Füllstoffe zusetzen. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Ruß, Stärke, Ligninpulver, Cellulosefasern, Naturfasern wie Sisal und Hanf, Eisenoxide, Tonmineralien, Erze, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid. Die Füllstoffe können zum Teil auch Stabilisatoren wie Tocopherol (Vitamin E), organische Phosphorverbindungen, Mono-, Di- und Polyphenole, Hydrochinone, Diarylamine, Thioether, UV-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel wie Talkum sowie Gleit- und Formtrennmittel auf Basis von Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen, höheren Carbonsäuren, Metallsalzen höherer Carbonsäuren wie Calcium- und Zinkstearat, und Montanwachsen enthalten. Solche Stabilisatoren etc. sind in Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 24 bis 28 ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem durch den Zusatz von organischen oder anorganischen Farbstoffen beliebig eingefärbt werden. Die Farbstoffe können im weitesten Sinne auch als Füllstoff angesehen werden.

Ein besonderes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Polymere betrifft die Verwendung als kompostierbare Folie oder einer kompostierbaren Beschichtung als Außenlage von Windeln. Die Außenlage der Windeln verhindert wirksam den Durchtritt von Flüssigkeiten, die im Innern der Windel vom Fluff und Superabsorbent, bevorzugt von bioabbaubaren Superabsorbent, beispielsweise auf Basis von vernetzter Polyacrylsäure oder vernetztem Polyacrylamid, absorbiert werden. Als Innenlage der Windel kann man ein Faservlies aus einem Cellulosematerial verwenden. Die Außenlage der beschriebenen Windeln ist biologisch abbaubar und damit kompostierbar. Sie zerfällt beim Kompostieren, so daß die gesamte Windel verrottet, während mit einer Außenlage aus beispielsweise Polyethylen versehene Windeln nicht ohne vorherige Zerkleinerung oder aufwendige Abtrennung der Polyethylenfolie kompostiert werden können.

Eine weitere bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen betrifft die Herstellung von Klebstoffen in an sich bekannter Weise (siehe beispielsweise Encycl. of Polym. Sc. and Eng. Vol.1, "Adhesive Compositions", S. 547 bis 577). Analog zur Lehre der EP-A 21042 kann man die erfindungsgemäßen



Polymere und Formmassen auch mit geeigneten klebrigmachenden thermoplastischen Harzen, bevorzugt Naturharzen, nach dort beschriebenen Methoden verarbeiten. Analog zur Lehre der DE-A 4,234,305 kann man die erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen auch zu lösungsmittelfreien Klebstoffsystemen wie Hot-melt-Folien weiterverarbeiten.

Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet betrifft die Herstellung vollständig abbaubarer Blends mit Stärkemischungen (bevorzugt mit thermoplastischer Stärke wie in der WO 90/05161 beschrieben) analog zu dem in der DE-A 42 37 535 beschriebenen Verfahren. Die erfindungsgemäßen Polymere und thermoplastischen Formmassen lassen sich nach bisherigen Beobachtungen auf Grund ihrer hydrophoben Natur, ihren mechanischen Eigenschaften, ihrer vollständigen Bioabbaubarkeit, ihrer guten Verträglichkeit mit thermoplastischer Stärke und nicht zuletzt wegen ihrer günstigen Rohstoffbasis vorteilhaft als synthetische Blendkomponente einsetzen.

Weitere Anwendungsgebiete betreffen beispielsweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in landwirtschaftlichem Mulch, Verpackungsmaterial für Saatgut und Nährstoffe, Substrat in Klebefolien, Babyhöschen, Taschen, Betttücher, Flaschen, Kartons, Staubbeutel, Etiketten, Kissenbezüge, Schutzkleidung, Hygieneartikel, Taschentücher, Spielzeug und Wischer.

Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen betrifft die Herstellung von Schäumen, wobei man im allgemeinen nach an sich bekannten Methoden vorgeht (siehe EP-A 372,846; Handb. of Polymeric foams and Foam Technology, Hanser Publisher, München, 1991, S. 375 bis 408). Üblicherweise wird dabei das erfindungsgemäße Polymere bzw. Formmasse zunächst aufgeschmolzen, gewünschtenfalls unter Zugabe von bis zu 5 Gew.-% Verbindung D, bevorzugt Pyromellitsäuredianhydrid und Trimellitsäureanhydrid, dann mit einem Treibmittel versetzt und die so erhaltene Mischung durch Extrusion vermindertem Druck ausgesetzt, wobei die Schäumung entsteht.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polymere gegenüber bekannten bioabbaubaren Polymeren liegen in einer günstigen Rohstoffbasis mit gut verfügbaren Ausgangsstoffen wie Adipinsäure, Terephthalsäure und gängigen Diolen, in interessanten mechanischen Eigenschaften durch Kombination von "harten" (durch die aromatischen Dicarbonsäuren wie beispielsweise Terephthalsäure) und "weichen" (durch die aliphatischen Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Adipinsäure) Segmenten in der Polymerkette und der Variation der Anwendungen durch einfache Modifizierungen, in einem guten Abbauverhalten durch Mikroorganismen, besonders im Kompost und im Boden, und in einer gewissen Resistenz gegenüber Mikroorganismen in wäßrigen Systemen bei Raumtemperatur, was für viele Anwendungsbereiche besonders vorteilhaft ist. Durch den statistischen Einbau der aromatischen Dicarbonsäuren der Komponenten (b1) in verschiedenen Polymeren wird der biologische Angriff ermöglicht und damit die gewünschte biologische Abbaubarkeit erreicht.

Besonders vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Polymeren ist, daß durch maßgeschneiderte Rezepturen sowohl biologisches Abbauverhalten und mechanische Eigenschaften für den jeweiligen Anwendungszweck optimiert werden können.

Des weiteren können je nach Herstellverfahren vorteilhaft Polymere mit überwiegend statistisch verteilten Monomerbausteinen, Polymere mit überwiegend Blockstrukturen sowie Polymere mit überwiegend Blendstruktur oder Blends erhalten werden.

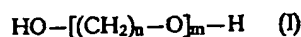
#### Patentansprüche

1. Biologisch abbaubare Polyetherester Q1 mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 6000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester Q1 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus

(a1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyetherester P1 mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus  
20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,  
5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und  
0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

(b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus  
(b21) von 15 bis 99,8 mol-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C_2-C_6$ -Alkandiolen und  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkandiolen,  
(b22) von 85 bis 0,2 mol-% einer Etherfunktionen- enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I



in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen, oder Mischungen davon, wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1 wählt,

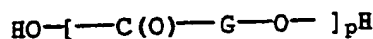
(a2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Divinylethers C1 und

(a3) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.

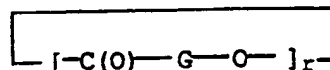
2. Biologisch abbaubare Polymere T1 mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T1 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung des Polyetheresters Q2 mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 5000 bis 100 000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester Q2 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus

(c1) Polyetherester P1,

(c2) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxycarbonsäure B1 gemäß den Formeln IIa oder IIb



IIa



IIb

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen,  $-(\text{CH}_2)_k-$ , wobei k eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,  $-\text{C(R)H}-$  und  $-\text{C(R)HCH}_2-$ , wobei R für Methyl oder Ethyl steht, und (c3) 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D, mit (d1) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polyetherester Q2, Divinylether C1 sowie mit (d2) 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von Polyetherester Q2 über den Polyetherester P1, Verbindung D.

3. Biologisch abbaubare Polymere T2 mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung des Polyetheresters Q1 mit

(e1) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetherester Q1, Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit

(e2) 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von Polyetherester Q1 über den Polyetherester P1, Verbindung D.

4. Biologisch abbaubare Polymere T3 mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T3 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung von

(f1) Polyetherester P2 mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 5000 bis 80 000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol) (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyester P2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C,

erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(g1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95 mol.-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 80 mol.-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol.-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol.-% beträgt,

(g2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen (b2),

wobei man das Molverhältnis von (g1) zu (g2) im Bereich von 0,4 : 1 bis 1,5 : 1 wählt,

(g3) von 0,01 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente (g1), Hydroxycarbonsäure B1, und

(g4) von 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (g1), Verbindung D, der

(f2) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyetherester P1 und 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetherester P1, Hydroxycarbonsäure B1, der

(f3) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyetherestern P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen,

mit 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyetherester, Divinylether C1 sowie

mit 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (b1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyetherester (f1) bis (f3) eingesetzt wurden, Verbindung D.

Biologisch abbaubare thermoplastische Formmassen T4, erhältlich durch Mischen in an sich bekannter Weise von

(h1) 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyetherester Q1 mit

(h2) 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure B1.

Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester Q1 gemäß Anspruch 1 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus

(a1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyetherester P1,

(a2) von 0,1 bis 5 Gew.-% Divinylether C1 und

(a3) von 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D zur Reaktion bringt.

7. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T1 gemäß Anspruch 2 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyetherester Q2 mit  
 (d1) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polyetherester Q2, Divinylether C1 sowie mit  
 (d2) 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1 sowie Polyetherester Q2, Verbindung D zur Reaktion bringt. 5
8. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T2 gemäß Anspruch 3 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyetherester Q1 mit  
 (e1) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetherester Q1, Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit  
 (e2) 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1 sowie des Polyetheresters Q1, Verbindung D, zur Reaktion bringt. 10
9. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T3 gemäß Anspruch 4 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 (f1) Polyetherester P2, oder (f2) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyetherester P1 und 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetherester P1, Hydroxycarbonsäure B1, oder (f3) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyetherestern P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen, mit 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyetherester, Divinylether C1 sowie mit 0 bis 5 mol.-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (b1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyetherester (f1) bis (f3) eingesetzt wurden, Verbindung D, zur Reaktion bringt. 20
10. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren thermoplastischen Formmassen T4 gemäß Anspruch 5 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyetherester Q1 mit 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure B1 mischt. 25
11. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 5 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 6 bis 10 zur Herstellung von kompostierbaren Formkörpern. 30
12. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 5 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 6 bis 10 zur Herstellung von Klebstoffen. 35
13. Kompostierbare Formkörper, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 11.
14. Klebstoffe, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 12.
15. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 5 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 6 bis 10 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Blends, enthaltend im wesentlichen die erfindungsgemäßen Polymere und Stärke. 40
16. Biologisch abbaubare Blends, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 15.
17. Verfahren zur Herstellung biologisch abbaubarer Blends gemäß Anspruch 15 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Stärke mit den erfindungsgemäßen Polymeren mischt.
18. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 5 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 6 bis 10 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Schäumen. 45
19. Biologisch abbaubare Schäume, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 18. 50

55

60

65